

30.07.03

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 19 SEP 2003

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2003年 3月 3日

出願番号  
Application Number: 特願2003-055956  
[ST. 10/C]: [JP 2003-055956]

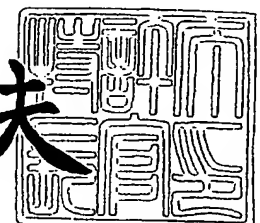
出願人  
Applicant(s): セイコーエプソン株式会社

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 9月 5日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 J0093595

【提出日】 平成15年 3月 3日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09D 11/02

【発明者】

【住所又は居所】 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

【氏名】 ウィリアム マリット

【特許出願人】

【識別番号】 000002369

【氏名又は名称】 セイコーエプソン株式会社

【代理人】

【識別番号】 100095728

【弁理士】

【氏名又は名称】 上柳 雅誉

【連絡先】 0 2 6 6 - 5 2 - 3 5 2 8

【選任した代理人】

【識別番号】 100107076

【弁理士】

【氏名又は名称】 藤綱 英吉

【選任した代理人】

【識別番号】 100107261

【弁理士】

【氏名又は名称】 須澤 修

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013044

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0109826

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 水性インク組成物

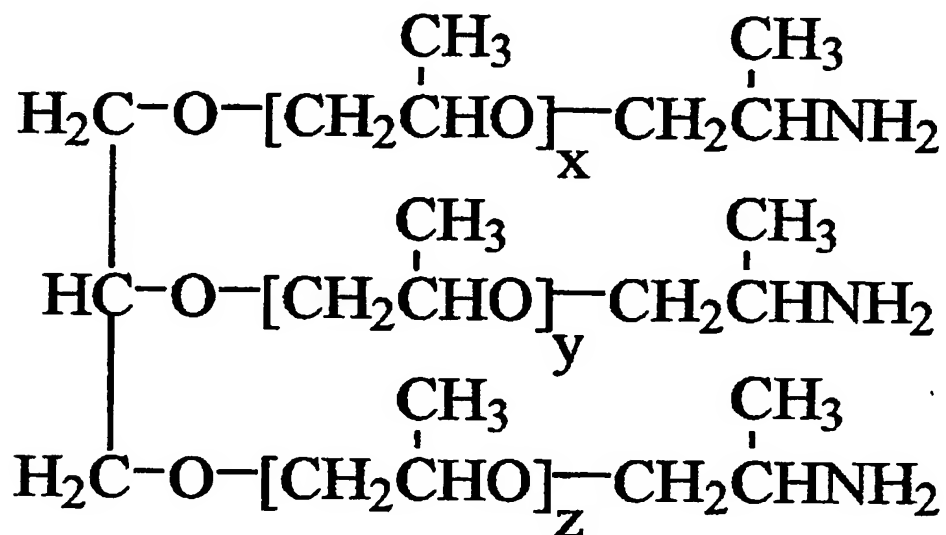
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (a) 主溶媒としての水と、  
(b) 自己分散型顔料と、  
(c) ポリウロン酸の還元末端にグリセリルポリ (オキシプロピレン) トリアミンが還元的にアミン化されてなるポリウロン酸誘導体と、  
を含んでなる、水性インク組成物。

【請求項 2】 前記ポリウロン酸が、1, 4-結合ポリ ( $\alpha$ -D-ガラクトン酸) または 1, 4-結合ポリ ( $\alpha$ -L-グルロン酸) を主成分とするものである、請求項 1 に記載の水性インク組成物。

【請求項 3】 前記グリセリルポリ (オキシプロピレン) トリアミンが、以下の一般式で表わされる請求項 1 または 2 に記載の水性インク組成物。

【化 1】



(式中、 $x + y + z$  の総和の平均値は、10 以上 100 以下である。)

【請求項 4】 前記自己分散型顔料を 0.1 ~ 10 重量%と、前記ポリウロン酸の還元末端にグリセリルポリ (オキシプロピレン) トリアミンが還元的にアミン化されてなるポリウロン酸誘導体を 0.1 ~ 20 重量%と、水性キャリア媒

体を70～99.8重量%とを含有してなる、請求項1～3のいずれかに記載の水性インク組成物。

【請求項5】 前記ポリウロン酸部分の数平均分子量が700以上である請求項1～4のいずれかに記載の水性インク組成物。

【請求項6】 前記ポリウロン酸部分が、有機塩基、アルカノールアミン、アルカリ金属水酸化物およびこれらの混合物からなる群から選択された中和剤で中和されたものである、請求項1～5のいずれかに記載の水性インク組成物。

【請求項7】 請求項1～6のいずれかに記載の水性インク組成物を記録媒体に付着させることを特徴とする記録方法。

【請求項8】 請求項1～6のいずれかに記載の水性インク組成物の液滴を吐出させて記録媒体上に付着させることを特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項9】 請求項7または8に記載の記録方法によって記録された記録物。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

#### 【発明の属する技術分野】

本発明は、水性インク組成物に関し、とりわけ光沢のある専用コート紙において、信頼性のある印刷性能を得られるとともに印刷品質の優れた印刷画像が得られるインクジェット記録用の自己分散型水性顔料インク組成物に関する。

##### 【0002】

#### 【従来技術】

インクジェット印刷は、コンピュータにより発生するデジタル信号にプリンタが応答してインク滴を生成する非インパクト印刷法である。インク滴は、紙や透明フィルム等の基材に付着する。インクジェットプリンタは、印刷品質、低コスト、比較的静かな動作音、グラフィック形成能等の諸機能を有することにより、広く普及している。

##### 【0003】

インクジェットプリンタに使用されるインクは、染料系インクまたは顔料系インクに分類できる。染料系インクは、ほとんどの用途において満足できるもので

あるが、一般的に耐光性および耐水性に劣ることがある。印刷物にはある程度の耐久性が期待されるため、染料系インクにより得た印刷画像が耐光性および耐水性において劣ることは問題となる。一方、顔料系インクは、耐光性および耐水性に優れる。したがって、耐久性が求められる印刷物においては、染料系インクよりも顔料系インクが一般的に好ましい。

#### 【0004】

インクジェット記録において、主に以下の2つの事項が重要とされている。すなわち、信頼性および印刷品質である。信頼性は、一般に以下の基準で評価される。その第一は、インク滴重量が経時的に変化せず、かつ良好な飛翔性が維持されることを内容とする、連続印刷条件下における耐久性である。良好な飛翔性とは、ノズルから吐出されるインク滴の角度のずれがノズル面に対して垂直から $\pm 0.5^\circ$ の範囲内であることを意味する。その第二は、印刷が停止している間に、ノズルが目詰まりしないことを内容とする、断続的印刷条件下における耐久性である。その第三は、ノズルに対して限定された量の吸引操作を行なうことにより、最初の印刷動作と変わらない印刷動作（インク滴重量および良好な飛翔性）を回復できることを内容とする、プリントヘッド内でのインクの長期保存耐久性である。その第四は、2つの極端な温度条件下における保存、さらには極端な温度に繰り返しさらされたときに、長時間にわたりインクがその化学的および物理的安定性を保持することを内容とする、保存安定性である。

#### 【0005】

印刷品質は、一般に、2つの主要な因子により定義される。すなわち、(1) カラー特性、および(2) 非カラー画像特性である。印刷されたインクのカラー特性は、光学濃度および色相を決定する色座標により測定される。また、画像の精細度を決定する非カラー特性とは、解像度（単位面積当たりのドット数）、1滴当たりの占有領域、エッジの鋭さもしくは鮮鋭度、およびサテライト（印刷文字の周囲の漂遊液滴）もしくはフェザリング（ヒゲ状にじみ）等のドット周囲の欠陥を意味する。他の非カラー画像特性を以下に説明する。

#### 【0006】

一般的に、印刷品質に関する要求は、印刷される印刷媒体の種類に強く依存す

る。相当に異なる印刷品質特性を示す2つの代表的な例として、「普通紙」および光沢のある専用コート紙がある。ここで「普通紙」とは、広範な多種多様な市販の紙、とりわけ静電コピーに用いられる紙を意味する。このような市販の紙は、インクジェットプリンタのみに適合された独特の構造、組成または狭い特性のものとはされていない。一方、光沢のある専用コート紙は、特にインクジェットプリンタでの使用のために開発および最適化された媒体群に属する。一般に、この種の媒体の表面は非常に滑らかであり、固定光源の下でこの媒体を扱うことにより容易に観察できる反射性を有する。一般的に、この種の媒体は半光沢性または光沢性に分類される。半光沢性媒体は、光沢度が相対的に低いが、光沢を観察できる。光沢性媒体は、光沢度が相対的に高い。

#### 【0007】

普通紙の印刷品質は、一般的に以下の2つの基準により評価される。第1の印刷品質基準は、光学濃度である。一般に、光学濃度はハーフトーンのない純色のベタブロックで測定される。光学濃度が高いインクにより得られる印刷画像は、一般に、光学濃度が低いインクによるものよりも消費者に好まれる。一般に、光学濃度が低いインクにより得られる印刷画像は、「鈍い」と認識される。第2の印刷品質基準は、印刷画像のエッジの鋭さまたは鮮鋭度およびフェザリングがないことにより定義される。このような特性は、比較的小さいフォントを使用して文字を印刷した場合に非常に容易に観察できる。鮮鋭かつフェザリングがない文字は、不明瞭またはセルロース繊維の長さ方向に沿ったフェザリングによるにじんだ文字よりも、消費者に好まれる。したがって、鮮鋭な文字画像が得られるインクが望ましい。

#### 【0008】

光沢のある専用コート紙の印刷品質は、一般的に以下の3つの基準により評価される。第1の印刷品質基準は、光学濃度であり、上記普通紙の場合と同様である。ただし、一つの例外もなく、光沢のある専用コート紙の光学濃度は、普通紙を使用して得られる値より高い。第2の印刷品質基準は、画像の光沢性である。光沢のある印刷画像において、異なる純色間および混合色間で、および印刷されていない部分と比べて印刷画像の光沢の違いがあまり目立たないものは、印刷画

像上の異なる領域間で光沢の違いが目立つものよりも、消費者に好まれる。現実的には、ハーフトーン技術を使用して生成された色階調の全域に渡りこの要求を完全に満たすことは困難である。しかしながら、光沢調整が良好な印刷画像と光沢調整が不良な印刷画像を主観的に相対比較することは容易に可能である。第3の印刷品質基準は、厳密には印刷品質の問題ではないが、光沢のある専用コート紙に印刷されたインクの付着力である。最悪の場合、付着力不足のインクは、専用コート紙の通常の手扱い中に、削り取られる、剥がされるまたは擦り取られることもあり得る。その結果として残った削りとられていない画像の印刷品質が不良と判断され、印刷品質の問題となる。それほど最悪の場合でなくても、インク付着力が最適未満であると、日常の手扱いで触れる部分の光沢は、触れない部分の光沢と比較すると、明らかに変化している。つまり、この結果も印刷品質の問題となる。日常の手扱いで変化しにくい画像は、印刷品質の観点から、日常の手扱いで変化する画像よりも、消費者に好まれる。専用コート紙で元の印刷品質を維持するために重要なことはインク付着力であり、したがって、専用コート紙へのインク付着力が印刷品質の基準に含まれている。

#### 【0009】

上記に定義したインクジェットプリンタの信頼性に関して、信頼性のある水性顔料系インクを得るための一般的な1つの方法として、インク組成に自己分散型顔料を使用することが挙げられる。「自己分散型」という表現が一般的に示すように、このような顔料は、水性キャリア中で顔料分散を安定させるための分散剤、例えばポリマー分散剤や界面活性剤を必要としない。顔料を自己分散型にするために、顔料粒子の表面に電荷を有する官能基を十分な数ほど意図的に導入させる方法を取る。この方法は、カーボンブラックからの誘導体であるブラック顔料に広く適用されている。自己分散型の有色有機顔料の製造方法も開発されている。

#### 【0010】

自己分散型顔料の製造方法の例として、以下の方法が挙げられる。代表的な1つのプロセスでは、顔料が強力な酸化剤である次亜塩素酸ナトリウム水溶液と発熱反応を起こして、顔料表面に電荷を有する官能基が導入される。同様に使用さ



れる他の酸化剤には、過マンガン酸カリウム、塩素酸ナトリウム、過硫酸ナトリウム、硝酸およびオゾンが含まれる。酸化剤を使用するこの方法は、実質的に、カーボンブラック顔料のみに適用されている。顔料表面に電荷を有する官能基を導入させる別の代表的なプロセスでは、顔料とアリールジアゾニウム塩を反応させる。この方法では、電荷を有する官能基は、アリールジアゾニウム塩のアリール基部分に共有結合されている。この方法の最も一般的な態様では、スルホン酸基またはカルボン酸基のいずれかが電荷を有する官能基である。アリールジアゾニウム塩を使用するこの方法は、カーボンブラック顔料および有色有機顔料の両方に適用されている。顔料表面に電荷を有する官能基を導入させる別の代表的なプロセスでは、顔料とスルホン化剤、例えば三酸化硫黄やピリジン三酸化硫黄を反応させる。この方法では、電荷を有する官能基は、スルホン酸基であり、顔料表面に直接導入されている。スルホン化剤を使用するこの方法は、カーボンブラック顔料および有色有機顔料の両方に適用されている。

#### 【0011】

普通紙での印刷品質に関して、インク組成に自己分散型顔料を使用する水性顔料系インクには優位な点がある。とりわけ、印刷品質における優位性は、自己分散型顔料を使用した場合、顔料成分の比率が比較的高いインクを生成できるという事実に基づく。普通紙にインクが印刷される場合、一般的に、顔料成分比率が高いと、光学濃度が高くなる。上記の通り、光学濃度が低いことで「鈍い」と認識される画像と比較して、光学濃度が高くなると、一般的に、消費者に好まれる画像が得られる。

#### 【0012】

光沢のある専用コート紙での印刷品質に関して、自己分散型顔料を使用する水性顔料系インクには不利な点がある。とりわけ、専用コート紙では、著しい光沢不良および付着力不足を伴う画像となる。この不具合は、一般に、インク中にポリマー分散剤が含有されていないことに起因する。一般に樹脂で、顔料表面に部分的に吸着されているポリマー分散剤は、顔料の粗い表面を滑らかにする光沢材としての役割および顔料粒子間の接着ならびに顔料粒子と専用紙表面の接着を仲介するバインダーとしての役割の両方を果たす。

## 【0013】

自己分散型顔料を使用するインクの付着力不足を解決する単純かつ明確な方法は、インク組成にバインダー樹脂を添加することである。光沢材として機能するバインダー樹脂を含有することで、純粋な自己分散型顔料組成物により得られる印刷画像に比較して、専用コート紙での印刷画像の光沢も向上する。この種の先行技術の数例を、詳細に以下に説明する。ただし、安定な分散を得るために分散剤が必要な非自己分散型顔料の使用により通常得られる付着力および光沢に比較して、自己分散型顔料／バインダーの組合せのそれは相当に劣ることが以下の例全てにおいて重大な問題として挙げられる。上記していないが、非自己分散型顔料の重大な欠点は、信頼性および普通紙における印刷品質の低さである。

## 【0014】

欧州特許第0894835号明細書においては、顔料粒子の表面に複数のスルホン酸基が存在する自己分散型顔料を含むインクジェット記録用液体が記載されている。また、上記明細書におけるほとんどの具体例で、インク組成には、専用コート紙へ印刷されるインクの付着力を向上させるために水性樹脂が含まれる。上記明細書の概要に記述されるように、水性樹脂は、水溶性樹脂、水分散性樹脂、コロイド分散性樹脂またはそれらの組合せから構成される群から選択される。水性樹脂の具体例には、アクリル系、スチレンーアクリル系、ポリアミド系、ポリウレタン系およびフッ素含有の水溶性および水分散性樹脂が含まれる。具体例としては、市販のアクリル系樹脂エマルジョン、市販のアクリル系樹脂溶液およびメタクリル酸メチル、メタクリル酸エチルおよびメタクリル酸の3つの主成分からなる特別に合成されたポリマーが使用される。上記の水性樹脂を含有するインクに関して、専用コート紙上での良好な付着力が請求されている（特許文献1参照）。ただし、上記の自己分散型顔料／水性樹脂の組合せは、光沢のある専用コート紙上での光沢に関して良好な結果を得ることができないと予測される。

## 【0015】

また、米国特許第6051057号明細書においては、水溶性着色剤、水溶性有機溶媒および3つの特別な化学物質を含むインクジェット記録用のインクが記載されている。また、上記明細書においては、水溶性着色剤は、水溶性顔料およ

びエマルジョンを含有するものとして規定されているインクが記載されている。上記明細書の概要に記述されるように、顔料は分散剤なしで水溶液中に安定して分散する。したがって、上記発明を自己分散型顔料と称することもできるが、上記明細書に記載された発明の発明者は、その顔料着色剤を「水溶性顔料」と称することを好んでいる。エマルジョンを添加する目的は、印刷画像の付着力を向上させるためである。好ましくは、エマルジョンは、水の連続相およびアクリル系樹脂、メタクリル系樹脂、スチレン系樹脂、ウレタン系樹脂、アクリルアミド系樹脂、エポキシ系樹脂またはそれらの混合物で構成される群から選択されたものの分散相で構成される。具体例としては、スチレン、メタクリル酸ブチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸および 1, 6-ヘキサンジオールジメタクリレートを含む特別に合成されたエマルジョンが記載されている（特許文献 2 参照）。上記エマルジョンを含有するインクには、専用コート紙上で中程度の良好な付着力があると予想される。ただし、上記の自己分散型顔料／エマルジョンの組合せは、光沢のある専用コート紙上での光沢に関しては良好な結果を得ることができないと予測される。

#### 【0016】

また、米国特許第 6132502 号明細書においては、分散剤なしに水に分散および／または溶解が可能な顔料、水溶性エマルジョンおよびジエチレングリコールモノ- $n$ -ブチルエーテル、トリエチレングリコールモノ- $n$ -ブチルエーテル、プロピレングリコールモノ- $n$ -ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノ- $n$ -ブチルエーテルまたはその混合物から構成される群から選択されたグリコールエーテルを含有するインク組成物が記載されている。上記明細書における水溶性エマルジョンは、水の連続相およびアクリル系樹脂、メタクリル系樹脂、スチレン系樹脂、ウレタン系樹脂、アクリルアミド系樹脂、エポキシ系樹脂またはそれらの混合物で構成される群から選択されたものの分散相で構成される。具体例としては、スチレン、メタクリル酸ブチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸および複数の官能基を有するメタクリレートを含む特別に合成されたエマルジョンが記載されている（特許文献 3 参照）。上記エマルジョンを含有するインクには、専用コート紙上で中程度の良好な付着力があると予想される。ただし、

上記の自己分散型顔料／水溶性エマルジョンの組合せは、光沢のある専用コート紙上での光沢に関しては良好な結果を得ることができないと予測される。

【0017】

また、特開 2000-169079 号公報においては、自己分散型顔料とアクリル酸およびマレイン酸または無水マレイン酸で構成される水溶性および／または分散型ポリマーを含むインクジェット記録用液体が記載されている。上記公報に記載によれば、上記水溶性および／または分散型ポリマーに加えて、他の水性ポリマー添加剤についても、印刷されたインクの付着力を向上させるものとして記載されている。とりわけ、アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリビニルアルコール、セルロースエステルおよびポリビニルピロリドンに関して説明されている。上記公報における具体例全てにおいて、インク組成は、特別に合成されたアクリル酸／無水マレイン酸ポリマーおよび市販のアクリル系樹脂エマルジョンが記載されている（特許文献 4 参照）。上記ポリマーおよびエマルジョンの組合せを含むインクは、専用コート紙上で中程度の付着力があると予想される。ただし、上記の自己分散型顔料／ポリマー／エマルジョンの組合せは、光沢のある専用コート紙上での光沢に関しては良好な結果を得ることができないと予測される。

【0018】

また、国際公開第 01/94476 号パンフレットにおいては、水性キャリア、自己分散型顔料、並びに界面活性剤、湿潤剤、殺生物剤、金属イオン封鎖剤、粘度調整剤および高分子バインダーで構成される群から選択された少なくとも 1 つの添加剤から構成されるインクジェット用インク組成物が請求されている。上記パンフレットの概要に記述されるように、アクリル系樹脂として分類される高分子バインダーは、印刷されたインクの付着力を向上させるものとして記載されている（特許文献 5 参照）。特定の高分子バインダーを含むインクは、専用紙上で中程度の良好な付着力があると予想される。ただし、上記の自己分散型顔料／高分子バインダーの組合せは、光沢のある専用コート紙上での光沢に関しては良好な結果を得ることができないと予測される。

【0019】

**【特許文献 1】**

欧州特許第 0 8 9 4 8 3 5 号明細書

**【特許文献 2】**

米国特許第 6 0 5 1 0 5 7 号明細書

**【特許文献 3】**

米国特許第 6 1 3 2 5 0 2 号明細書

**【特許文献 4】**

特開 2 0 0 0 - 1 6 9 0 7 9 号公報

**【特許文献 5】**

国際公開第 0 1 / 9 4 4 7 6 号パンフレット

**【0020】****【発明が解決しようとする課題】**

上記の例より分かるように、信頼性のある印刷性能を得られる自己分散型水性顔料インク組成物に対する改良の必要がある。また、普通紙上で優れた印刷品質を得られる自己分散型水性顔料インク組成物に対する改良の必要がある。さらに、光沢のある専用コート紙で優れた印刷品質を得られる自己分散型水性顔料インク組成物に対する改良の必要がある。とりわけ、専用コート紙での良好な光沢および付着力という印刷品質を得られる自己分散型水性顔料インク組成物に対する改良の必要がある。

**【0021】****【課題を解決するための手段】**

本発明の目的は、普通紙および専用コート紙において、信頼性のある印刷性能を得られるとともに、印刷品質の優れた印刷画像を得られる自己分散型水性顔料インク組成物を提供することである。また、本発明は、専用コート紙上で良好な光沢および付着力を有する印刷画像を得られる自己分散型水性顔料インク組成物を提供することも目的としている。

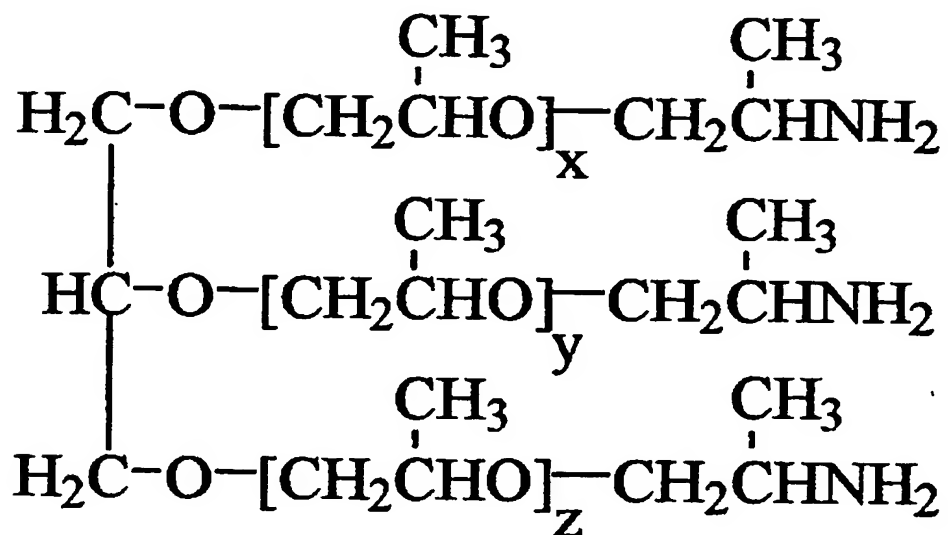
**【0022】**

そして、本発明によるインクジェット印刷に使用される顔料分散水性インク組成物は、主溶媒としての水と、自己分散型顔料と、ポリウロン酸の還元末端にグ

リセリルポリ（オキシプロピレン）トリアミンが還元的にアミン化されてなるポリウロン酸誘導体と、を含んでなる。本発明におけるグリセリルポリ（オキシプロピレン）トリアミンは、下記の一般式で表わされる。

【0023】

【化2】



【0024】

（式中、 $x + y + z$  の総和の平均値は、10 以上 100 以下である。）

【0025】

【発明の実施の形態】

本発明によるインク組成物は、プリントヘッドに設けられた複数個のノズルからインクを吐出する、当業者に公知の方法を使用するインクジェットプリンタで使用するのに好適である。さらに、本発明のインク組成物は、インクの使用条件がインクジェットプリンタほど厳しくない筆記具、例えばペンに使用することも可能である。

【0026】

<自己分散型顔料>

本発明における自己分散型顔料は、自己分散型の有機顔料または無機顔料で構成される群から選択される少なくとも 1 つの顔料により構成される。ここで、自

己分散型顔料のキャリアは水である。一般的に「顔料」という用語は水不溶性着色剤を意味するが、自己分散型顔料の粒子がより小さくなると、水溶性着色剤、例えば染料、と識別することは困難になる。とりわけ、自己分散型顔料の分散液に超遠心機で発生する大きな遠心力を作用させても、無視できないほどの量の自己分散型顔料と水性キャリアとが不完全な分離状態になる可能性がある。本明細書においては、「顔料」という用語を実質的に水不溶性である着色剤とする。なお、実質的とは、水不溶性成分が重量比で95%を超えて存在するということの意味するものとする。

#### 【0027】

「自己分散型」という用語は、顔料の改質という意味で使用され、本発明においては、水性キャリア中で顔料が安定した分散を得るために、分散剤、例えばポリマー分散剤や界面活性剤等を必要としない顔料と定義される。このような分散の安定性は、実際の条件または劣化加速条件での時間の变化に対する粘度、表面張力、pHおよび粒子径等の物理的特性の定常性により示される。一般に顔料の密度は、水より高いので、時間の経過とともに、沈降が発生することは避けられない。高沈降率は、分散安定性が悪いことを示す。高沈降率を示す分散では、沈降に伴う物理的特性の変化を容易に測定できる。十分なほどの低沈降率、例えば1年当たり10%未満、は分散安定性が高いことを示す。自己分散型顔料の注視すべき特性は、自己分散型顔料を含む分散水溶液の表面張力が水(72 dyne/cm、25℃)に近いことである。ポリマー分散剤および界面活性剤は、純粋な顔料分散溶液の表面張力を低下させる(60 dyne/cm未満、25℃)傾向がある。

#### 【0028】

自己分散型顔料の原料となる顔料は、以下に挙げた顔料群より選択されるがこれらに限定されるものではない。

#### 【0029】

ブラック顔料、カーボンブラックは、公知の方法、例えばコンタクト法、乾留法、ガス法およびサーマル法等により生産される。具体的には、以下のものが挙げられる。Raven 1170 (Columbian Chemicals社

製; C. I. ピグメントブラック7)、スペシャルブラック4A (Degussa社製; C. I. ピグメントブラック7)、S160 (Degussa社製; C. I. ピグメントブラック7)、S170 (Degussa社製; C. I. ピグメントブラック7)、FW18 (Degussa社製; C. I. ピグメントブラック7)、FW200 (Degussa社製; C. I. ピグメントブラック7)、Raven 5000 (Columbian Chemicals社製; C. I. ピグメントブラック7)、Raven 3500 (Columbian Chemicals社製; C. I. ピグメントブラック7)、CD 2038 (Columbian Chemicals社製; C. I. ピグメントブラック7)、CD 7035 (Columbian Chemicals社製; C. I. ピグメントブラック7)、CD 6026 (Columbian Chemicals社製; C. I. ピグメントブラック7)、CD 7004 (Columbian Chemicals社製; C. I. ピグメントブラック7)、MA100 (三菱化学株式会社製; C. I. ピグメントブラック7)、No. 45 (三菱化学株式会社製; C. I. ピグメントブラック7)、Vulcan XC72R (Cabot社製; C. I. ピグメントブラック7)、Monarch 1000 (Cabot社製; C. I. ピグメントブラック7)、およびMonarch 880 (Cabot社製; C. I. ピグメントブラック7)。

#### 【0030】

ブラック以外の有色顔料には、特に制限も無く、有色有機顔料が利用できる。有色有機顔料は、自己分散型顔料の原料として利用可能であり、具体的には、アゾ系、フタロシアニン系、キナクリドン系、イソインドリノン系、ジオキサン系、ベンゾイミダゾロン系、アントラキノ系、インダントロン系およびペリレン系の顔料が含まれる。本発明において利用可能な顔料としては、以下のものなどが挙げられる：シムラーファーストイエローGF (大日本インキ化学工業株式会社製; C. I. ピグメントイエロー12)、シムラーファーストイエローGRF (大日本インキ化学工業株式会社製; C. I. ピグメントイエロー13)、シムラーファーストイエロー5GF (大日本インキ化学工業株式会社製; C. I. ピグメントイエロー14)、Irgalite Yellow CG (Ciba-



Geigy社製; C. I. ピグメントイエロー16)、シムラーファーストイエローHGF (大日本インキ化学工業株式会社製; C. I. ピグメントイエロー17)、シムラーファーストイエロー4117 (大日本インキ化学工業株式会社製; C. I. ピグメントイエロー73)、シムラーファーストイエロー4191N (大日本インキ化学工業株式会社製; C. I. ピグメントイエロー74)、シムラーファーストイエロー4181 (大日本インキ化学工業株式会社製; C. I. ピグメントイエロー83)、Chromophthal Yellow 3G (Ciba-Geigy社製; C. I. ピグメントイエロー93)、Chromophthal Yellow GR (Ciba-Geigy社製; C. I. ピグメントイエロー95)、シムラーファーストイエロー4186 (大日本インキ化学工業株式会社製; C. I. ピグメントイエロー97)、Hansa Brilliant Yellow 10GX (Hoechst Celanese社製; C. I. ピグメントイエロー98)、Permanent Yellow G 3R-01 (Hoechst Celanese社製; C. I. ピグメントイエロー114)、Chromophthal Yellow 8G (Ciba-Geigy社製; C. I. ピグメントイエロー128)、Irgazin Yellow 5GT (Ciba-Geigy社製; C. I. ピグメントイエロー129)、Hostaperm Yellow H4G (Hoechst Celanese社製; C. I. ピグメントイエロー151)、シムラーファーストイエロー4192 (大日本インキ化学工業株式会社製; C. I. ピグメントイエロー154)、トナーイエローHG (Clariant社製; C. I. ピグメントイエロー180)、Hostaperm Orange GR (Hoechst Celanese社製; C. I. ピグメントオレンジ43)、Paliogen Orange (BASF社製; C. I. ピグメントオレンジ51)、シムラーブリリアントカーミン (大日本インキ化学工業株式会社製; C. I. ピグメントレッド57:1)、ファーストゲンスーパーマゼンタ (大日本インキ化学工業株式会社製; C. I. ピグメントレッド122)、トナーマゼンタEO (Clariant社製; C. I. ピグメントレッド122)、Paliogen Red L3870 (BASF社製; C. I. ピグメントレッド123)、Hosta

perm Scarlet GO (Hoechst Celanese社製; C. I. ピグメントレッド168)、Permanent Rubine F6B (Hoechst Celanese社製; C. I. ピグメントレッド184)、Monastral Magenta (Ciba-Geigy社製; C. I. ピグメントレッド202)、Monastral Scarlet (Ciba-Geigy社製; C. I. ピグメントレッド207)、ファーストゲンブルーGP-100 (大日本インキ化学工業株式会社製; C. I. ピグメントブルー15:2)、ファーストゲンブルーGNPR (大日本インキ化学工業株式会社製; C. I. ピグメントブルー15:3)、トナーシアンB (Clariant社製; C. I. ピグメントブルー15:3)、ファーストゲンブルーGNPS (大日本インキ化学工業株式会社製; C. I. ピグメントブルー15:4)、Micracet Blue R (Ciba-Geigy社製; C. I. ピグメントブルー60)、ファーストゲングリーンS (大日本インキ化学工業株式会社製; C. I. ピグメントグリーン7)、ファーストゲングリーン2YK (大日本インキ化学工業株式会社製; C. I. ピグメントグリーン36)、ファーストゲンスーパーレッド (大日本インキ化学工業株式会社製; C. I. ピグメントバイオレット19)、ファーストゲンスーパーバイオレット (大日本インキ化学工業株式会社製; C. I. ピグメントバイオレット23)、Monastral Maroon RT-229-D (Ciba-Geigy社製; C. I. ピグメントバイオレット42)。

#### 【0031】

本発明における自己分散型顔料は、電荷を有する官能基を意図的に十分な数ほど顔料粒子の表面に導入するという公知の方法により製造可能である。その方法は、本発明における方法のみ限るものではなく、顔料粒子の表面に電荷を有する官能基を導入させる方法には以下も含まれる：次亜塩素酸塩による酸化、過マンガン酸塩による酸化、塩素酸塩による酸化、過硫酸塩による酸化、硝酸による酸化、オゾンによる酸化、電荷を有する官能基群を含むアリールジアゾニウム塩とのカップリング反応およびスルホン化剤によるスルホン化。市販の自己分散型のブラック顔料は、Cabot社より異なる2種類の製品として販売されている。

CABO-O-JET200 (スルホン化カーボンブラック) およびCABO-O-JET300 (カルボキシル化カーボンブラック) である。ブラック自己分散型顔料分散液の他の市販製品には、オリエント化学工業株式会社製のBonjet Black CW-1がある。

#### 【0032】

本発明の好ましい態様によると、自己分散型顔料の平均粒子径は、50～200ナノメートルである。本発明によるインク組成物中の自己分散型顔料の量は、約0.1～20重量%であり、より好ましくは0.1～10重量%である。

#### 【0033】

<ポリウロン酸の還元末端にグリセリルポリ (オキシプロピレン) トリアミンが還元的にアミン化されてなるポリウロン酸誘導体>

ポリウロン酸の還元末端にグリセリルポリ (オキシプロピレン) トリアミンが還元的にアミン化されてなるポリウロン酸誘導体は、2つの部分からなると考えられる。すなわち、親水性ポリウロン酸部分とグリセリルポリ (オキシプロピレン) トリアミンより誘導された疎水性部分である。また、ポリウロン酸部分は、一価の対イオンで構成された中和塩の形が水溶液への溶解性が良好である。ポリウロン酸部分の中和塩の水以外の溶媒への溶解性は不良である。グリセリルポリ (オキシプロピレン) トリアミンより誘導された疎水性部分は、疎水性基ということから予測できるように、水には不溶か、またはわずかに溶解するのみである。本発明の好ましい態様にしたがって親水性部分と疎水性部分を組み合わせることにより、水溶性または水分散性の化合物が得られる。換言すると、ポリウロン酸部分の水溶性がグリセリルポリ (オキシプロピレン) トリアミンより誘導された疎水性部分の水不溶性より勝っている。

#### 【0034】

ポリウロン酸誘導体の出発物質は、1,4-結合ポリ ( $\alpha$ -D-ガラクトロン酸) および1,4-結合ポリ ( $\alpha$ -L-グルロン酸) からなるポリウロン酸の群より選択される。ポリウロン酸は、天然物質から得ることができ、少量の他のウロン酸糖類/非ウロン酸糖類を含有することがある。1,4-結合ポリ ( $\alpha$ -D-ガラクトロン酸) では、不純物は、一般的に、非ウロン酸糖類、ラムノースで

ある。1, 4-結合ポリ ( $\alpha$ -L-グルロン酸) では、不純物は、一般的に、uron酸糖類、マンヌロン酸である。本発明に使用される 1, 4-結合ポリ ( $\alpha$ -D-ガラクトuron酸) のD-ガラクトuron酸含量は、85重量%を超える。より好ましくは、D-ガラクトuron酸含量は、90重量%を超える。最も好ましくは、D-ガラクトuron酸含量は、95重量%を超える。本発明に使用される 1, 4-結合ポリ ( $\alpha$ -L-グルロン酸) のL-グルロン酸含量は、80重量%を超える。より好ましくは、L-グルロン酸含量は、85重量%を超える。最も好ましくは、L-グルロン酸含量は、90重量%を超える。

#### 【0035】

1, 4-結合ポリ ( $\alpha$ -D-ガラクトuron酸) は、レモン、ライム、グレープフルーツ、オレンジ、マンゴ、リンゴ、サンフラワーおよびサトウダイコン等の果実から得られる天然ヒドロコロイドであるペクチンの加水分解および脱エステル化により得ることができる。高水溶性の 1, 4-結合ポリ ( $\alpha$ -D-ガラクトuron酸) 生成物を脱エステル化/加水分解反応溶液より分離するためには、(1) 溶媒を蒸発させる、(2) 生成物の溶解性が低い溶媒の添加により沈殿を促進する、または (1) と (2) の組み合わせを行なう。1, 4-結合ポリ ( $\alpha$ -L-グルロン酸) は、ジャイアントケルプ (*Macrocystis pyrifera*)、ホーステールケルプ (*Laminaria digitata*) およびシュガーケルプ (*Laminaria saccharina*) 等の海草から得られる天然多糖類であるアルギン酸を部分加水分解した後、選択沈殿させることにより得ることができる。選択沈殿は、1, 4-結合ポリ ( $\alpha$ -L-グルロン酸) 生成物の水性溶液へ酢酸を至適量添加することにより調整できる。

#### 【0036】

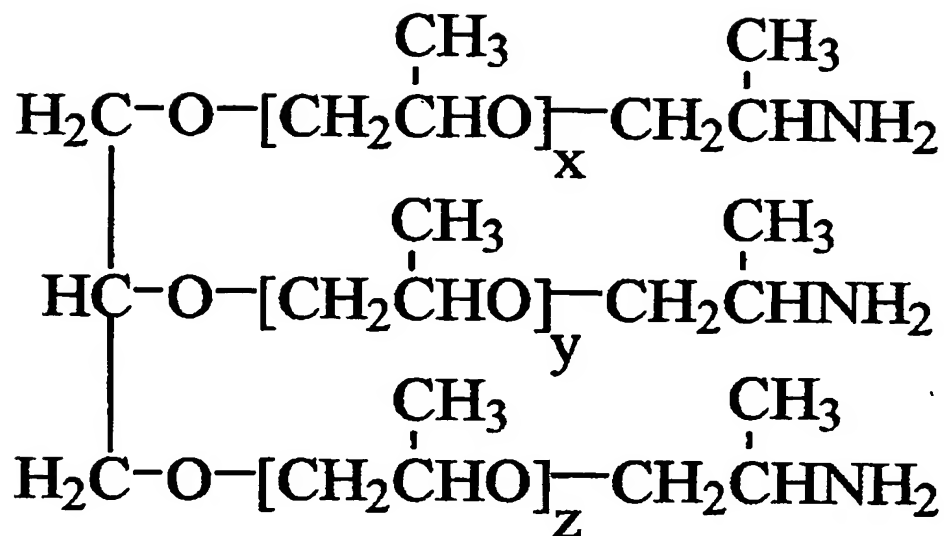
本発明において使用されるポリuron酸誘導体の出発物質の数平均分子量は、約700~8,000である。より好ましくは、ポリuron酸誘導体の出発物質の数平均分子量は、約700~約5,000である。

#### 【0037】

ポリuron酸の還元末端に還元的にアミン化されてなるグリセリルポリ (オキシプロピレン) トリアミンは、以下の一般式で表わされる。

【0038】

【化3】



【0039】

(式中、 $x + y + z$ の総和の平均値は、10以上100以下である。)

グリセリルポリ(オキシプロピレン)トリアミンは、Huntsman Corporation社(Performance Chemicals Division、ヒューストン、テキサス州、米国)より市販されている。このような化合物は、ポリウレタ系においては、RIMおよびスプレー用途において高反応性ソフトブロックとして使用されている。また、エポキシ系においては、熱可塑性改質剤および接着増進剤として使用されている。また、ポリウレタンのエラストマーおよびフォームにおいては、改質剤および硬化剤として使用されている。現時点では、Huntsman Corporation社より、平均分子量分布が異なる2種類のグリセリルポリ(オキシプロピレン)トリアミン、Jeffamine XJT-509およびJeffamine T-5000が市販されている。Jeffamine XJT-509の平均分子量は約3,000で、 $x + y + z$ の総和の平均値は約50である。Jeffamine T-5000の平均分子量は約5,000で、 $x + y + z$ の総和の平均値は約80である。Jeffamine XJT-509およびJeffamine T-5000

は両方とも、疎水性ポリマーの性質から予測されるように水に不溶であるが、一方、アルコール性溶媒に対する溶解性は極めて高い。 $x + y + z$ の総和が下限値である10に近づくと、このようなグリセリルポリ（オキシプロピレン）トリアミンが、ほんのわずかに水に溶解するようになると予測され得る。

#### 【0040】

上記グリセリルポリ（オキシプロピレン）トリアミンのポリウロン酸の還元末端への還元的なアミン化に関しては、以下に説明する考慮すべき重要なことが数点ある。第一に考慮すべきことは、グリセリルポリ（オキシプロピレン）トリアミンの1分子当たりにポリウロン酸分子を1つだけ還元的アミン化させるために、ポリウロン酸に対して少なくとも3倍以上のトリアミン分子を使用する必要があるということである。このようにする必要があるのは、トリアミンには、アミン官能基が3つあり、その内の2つは、グリセリル単位の末端ヒドロキシル基の酸素原子に結合しているポリ（オキシプロピレン）分岐にあり、あと1つは同じグリセリル単位の中央部のヒドロキシル基の酸素原子に結合しているポリ（オキシプロピレン）分岐にあるからである。好ましくは、少なくとも5当量以上の出発物質であるグリセリルポリ（オキシプロピレン）トリアミンを含有する溶液に、ポリウロン酸溶液を加えていく。グリセリルポリ（オキシプロピレン）トリアミン1つに少量のポリウロン酸が2つ還元的アミン化されることによる目標生成物のコンタミネーションが實際上回避できないことも、本発明の範囲に含む。

#### 【0041】

第二に考慮すべきことは、グリセリルポリ（オキシプロピレン）トリアミン1分子当たりにポリウロン酸分子を1つだけ還元的アミン化させるにあたり、前項に記載した回避不可能な少量のコンタミネーションを無視したとしても、得られる生成物が複雑な混合物であることを明示的に記述しておくことである。まず、第一に出発物質であるポリウロン酸自体が、重合度が比較的広範であるポリウロン酸分子の複雑な混合物である。理論的には、重合度が全く同じポリウロン酸分子を含む純粋な成分を得るために出発物質であるポリウロン酸に高価かつ時間のかかる分離方法を適用することは可能であるが、このような方法は、経済的に不适当であり、還元的アミン化された生成物に求められる性能を考慮しても不必要

である。第二に、出発物質であるグリセリルポリ（オキシプロピレン）トリアミン自体も、比較的広範な数のプロピレンオキシド単位を有するグリセリルポリ（オキシプロピレン）トリアミン分子の複雑な混合物であるということである。また、3つのグリセリルヒドロキシル基間のプロピレンオキシド単位の分布も相当に異なる。出発物質であるポリウロン酸に関するれば、出発物質であるグリセリルポリ（オキシプロピレン）トリアミンを還元的アミン化反応の前に構造的に純粋な成分に分離しようとすることは、経済的に不適當であり、還元的アミン化された生成物に求められる性能を考慮しても不必要である。第三に、広範な分布を有するポリウロン酸分子と広範な分布を有するグリセリルポリ（オキシプロピレン）トリアミン分子を組み合わせることにより、生成される生成物の分子量分布は、さらに広範な分布となる。繰り返しになるが、還元的アミン化反応の後で、還元的アミン化された生成物を構造的に純粋な成分に分離しようとすることは、経済的に不適當であり、還元的アミン化された生成物に求められる性能を考慮しても不必要である。第四に、たとえ2つの出発物質が構造的に純粋な成分であっても、現実的な反応条件下では、1種類のポリウロン酸分子と1種類のグリセリルポリ（オキシプロピレン）トリアミン分子の組み合わせからは、3種類の異性体の混合物が生成される。すなわち、統計的に約三分の一は、グリセリル単位の末端ヒドロキシル基の酸素原子に結合しているポリ（オキシプロピレン）分岐の2つのうちの1つにポリウロン酸が1つ結合したもので、統計的に約三分の一は、グリセリル単位の末端ヒドロキシル基の酸素原子に結合しているポリ（オキシプロピレン）分岐の2つのうちの他の1つの分岐にポリウロン酸が1つ結合したもので、統計的に約三分の一は、グリセリル単位の中央部のヒドロキシル基の酸素原子に結合しているポリ（オキシプロピレン）分岐にポリウロン酸が1つ結合したものである。このような位置異性体を考慮すると、広範な分布を有するポリウロン酸分子と広範な分布を有するグリセリルポリ（オキシプロピレン）トリアミン分子の組み合わせによる、3つの結合位置を有する生成物の分子量の分布は、位置異性体がないと仮定した場合より、さらに広範となる。上記したように、還元的アミン化反応の後で、還元的アミン化された生成物を構造的に純粋な成分に分離しようとすることは、経済的に不適當であり、還元的アミン化された生成

物に求められる性能を考慮しても不必要である。

#### 【0042】

第三に考慮すべきことは、グリセリルポリ（オキシプロピレン）トリアミン1分子当たりにポリウロン酸分子を1つだけ還元的アミン化させるにあたり、絶対に必要ではないが、2つの反応物質の反応を均一な溶液中で行なうことが極めて望ましい。2つの反応物質の初期の混合を均一な条件下で行なうことは、グリセリルポリ（オキシプロピレン）トリアミン分子がポリウロン酸に対して過剰に存在するという条件を実現する上で望ましい。不均一な混合の場合、物質移動の制約により、分子スケールでの分子過剰条件の実現が困難になる。換言すると、たとえグリセリルポリ（オキシプロピレン）トリアミンが極度に過剰に存在したとしても、1つの反応物質が一方の反応物質を含む異なる相に移動できる速度は、反応物質間に存在する界面部分の表面積の広さによって、制限されるということである。最悪の場合、(1)逆移動に比べて、グリセリルポリ（オキシプロピレン）トリアミンが、優先的にポリウロン酸成分を含む相に移動する、および(2)相間移動速度に対して反応物質間の反応が速くなる、ということがある。この場合、相間移動速度が制限され、グリセリルポリ（オキシプロピレン）トリアミンの1分子が、ポリウロン酸を含む相に移動後、ポリウロン酸の3分子がグリセリルポリ（オキシプロピレン）トリアミンの1分子と結合する確率が高くなる。このような状態は、グリセリルポリ（オキシプロピレン）トリアミン反応物質を過剰に使用する本来の目的に反する。

#### 【0043】

したがって、この第三の考慮すべきことに関しては、均一な溶液中で還元的アミン化反応を行なうことが極めて望ましい。ここで、ポリウロン酸成分は親水性が強く、グリセリルポリ（オキシプロピレン）トリアミン成分はその構造上疎水性なので、適合性のある溶媒の選択が問題として浮上してくる。しかしながら、本発明者は、ポリウロン酸の水性溶液またはスラリーをグリセリルポリ（オキシプロピレン）トリアミンと少量の水を含むメタノール溶液に、ゆっくりと加えることにより均一な溶液が生成されることを知見した。メタノールの一部をエタノール、n-プロパノールおよびイソプロパノール等の高級アルコールに代えても



最終混合物の均一性は失われないが、メタノールが必須成分であると考えられる。不均一な混合も、本発明の範囲内であるが、上記した理由により好ましいものとはされない。

#### 【0044】

第四に考慮すべきことは、当業者に公知の方法の使用により、還元的アミン化反応が行なえるということである。上記したように、この反応は、反応物資が均一な溶液中で行なうことが望ましい。還元的アミン化は、ボラン化合物、水素化ホウ素化合物またはシアノ水素化ホウ素化合物を使用することによって、簡便に行われる。一般的に使用されるボラン化合物は、ボラン-アンモニア化合物、ボラン-tert-ブチルアミン化合物、ボラン-N, N-ジエチルアニリン化合物、ボラン-N, N-ジイソプロピルエチルアミン化合物、ボラン-ジメチルアミン化合物、ボラン-N-エチル-N-イソプロピルアニリン化合物、ボラン-4-エチルモルホリン化合物、ボラン-モルホリン化合物、ボラン-ピリジン化合物、ボラン-トリエチルアミン化合物、およびボラン-トリメチルアミン化合物等である。一般的に使用される水素化ホウ素化合物は、水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素カリウム、水素化ホウ素リチウム、水素化ホウ素テトラメチルアンモニウムおよび水素化ホウ素テトラブチルアンモニウム等である。一般的に使用されるシアノ水素化ホウ素化合物は、シアノ水素化ホウ素ナトリウム、シアノ水素化ホウ素カリウム、シアノ水素化ホウ素リチウムおよびシアノ水素化ホウ素テトラブチルアンモニウム等である。

#### 【0045】

簡便かつ選択的な還元的アミン化の別の方法としては、金属触媒を使用する触媒水素化がある。一般的な金属触媒としては、全ての第8族金属が対象となるが、ニッケル、パラジウム、白金およびルテニウムが好ましい。この金属触媒は、担持させた形で使用してもよいし、担持させないで使用してもよい。水素圧力は100 psi ( $6.895 \times 10^5$  Pa) を超えるが、700 psi ( $4.827 \times 10^6$  Pa) を超える圧力がより好ましい。反応温度は10~100°Cであるが、30~70°Cがさらに好ましい。還元的アミン化に使用できるが、選択性のより低い試薬としては、1) 亜鉛と塩酸、2) 鉄ペンタカルボニルとアルコ

ール性水酸化カリウム、および3)ギ酸などがある。

【0046】

生成物の単離は、反応溶媒を蒸発させてから、未反応のグリセリルポリ(オキシプロピレン) トリアミンを選択的に溶解する溶媒(生成物を溶解しない)で反応生成物を洗浄することにより簡便に実現できる。未反応のグリセリルポリ(オキシプロピレン) トリアミンは回収後、出発物質として再利用可能である。洗浄後、グリセリルポリ(オキシプロピレン) トリアミンが除去された生成物は、中和塩基の添加によって、水に溶解する。生成物の純度が重大事項である場合は、限外濾過により、さらに精製を行なうことが好ましい。還元的アミン化プロセスは、当業者に公知の方法のバッチプロセスまたは連続プロセスのどちらによっても行なえる。

【0047】

本発明によるインク組成物におけるポリウロン酸の還元末端にグリセリルポリ(オキシプロピレン) トリアミンが還元的にアミン化されてなるポリウロン酸誘導体の量は、約0.1~30重量%であり、より好ましくは、0.1~20重量%である。

【0048】

<水>

水は、本発明の顔料分散水性インク組成物のための主要溶媒である。インク組成物に含ませることができる追加成分をさらに以下に示す。本発明によるインク組成物中の水性キャリア媒体の量は、70~99.8重量%である。

【0049】

<塩基>

ポリウロン酸の還元末端にグリセリルポリ(オキシプロピレン) トリアミンが還元的にアミン化されてなるポリウロン酸を水性媒体に可溶化させるために、ポリウロン酸部分のカルボン酸基の一部または全ての中和を必要とすることがある。このための適切な塩基としては、有機塩基、アルカノールアミン、アルカリ金属水酸化物およびそれらの混合物などが挙げられる。適切な塩基としては、例えば、以下のものが挙げられる：メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミ

ン、モルホリン、N-メチルモルホリン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルモノエタノールアミン、N, N-ジメチルモノエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、水酸化テトラメチルアンモニウム、アンモニア、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ルビジウムおよび水酸化セシウム。

### 【0050】

#### <水溶性補助溶媒>

上記した成分の他に、インクは、任意に1種以上の水溶性有機溶媒を含有できる。水溶性有機溶媒は、よく知られており、(1) イソプロピルアルコール、ブチルアルコール等のアルコール類、(2) アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、(3) テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、(4) エチルアセテート、プロピレンカルボネート等のエステル類、(5) エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 2-ペンタンジオール、1, 2-ヘキサジオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、1, 2-ヘプタンジオール、チオジグリコール、グリセロール等の多価アルコール類、(6) エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、エチレングリコールモノsec-ブチルエーテル、エチレングリコールモノイソブチルエーテル、エチレングリコールモノtert-ブチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-アミルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ヘキシルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、プロピレングリコールモノイソプロピルエーテル、プロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、プロピレングリコールモノsec-ブチルエーテル、プロピレングリコールモノイソブチルエーテル、プロピレングリコールモノtert-ブチルエーテル、ジ

エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-*n*-プロピルエーテル、ジエチレングリコールモノ-イソプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノ-*n*-プロピルエーテルおよびジプロピレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテル等の多価アルコール類の低級アルキルエーテル、(7) 尿素、ピロリドン、*N*-メチル-2-ピロリドン等の窒素含有化合物、(8) ジメチルスルホキシド、テトラメチレンスルホキシド等のイオウ含有化合物がある。インクに使用される補助溶媒の総量は特に限定されないが、好ましくは、補助溶媒は0.5~40重量%の範囲で存在する。

#### 【0051】

##### <他の成分>

上記で記載した成分の他に、インクは、アニオン性または非イオン性界面活性剤からなる群から選択される1種以上の浸透性付与界面活性剤を任意に含有してよい。アニオン界面活性剤としては、例えば、脂肪酸塩、高級アルコール硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホネートおよび高級アルコールリン酸エステル塩等が挙げられる。非イオン界面活性剤としては、例えば、アセチレンジオールのエチレンオキシド付加物、高級アルコールのエチレンオキシド付加物、アルキルフェノールのエチレンオキシド付加物、脂肪族エチレンオキシド付加物、高級アルコール脂肪酸エステルのエチレンオキシド付加、高級アルキルアミンのエチレンオキシド付加、脂肪酸アミドのエチレンオキシド付加、ポリプロピレングリコールのエチレンオキシド付加、多価アルコールの脂肪酸エステル、アルコールアミン脂肪酸アミドおよびエチレンオキシド-プロピレンオキシドコポリマー等が挙げられる。米国、18195、ペンシルベニア州アレンタウンにある Air Products and Chemicals Inc. 社より市販されているアセチレン系ジオールまたはアセチレン系ジオールのエチレンオキシド付加物が好ましく使用される。これらの例としては、サーフィノール104 (テトラメチルデシンジオール)、サーフィノール465 (エトキシ化テトラメチルデシンジオール)、サーフィノールCT-136 (アセチレン系ジオールとアニ

オン界面活性剤との配合物)、サーフィノールGA(アセチレン系ジオール配合物)およびサーフィノールTG(エチレングリコールへのアセチレン系ジオール配合物)が挙げられる。ドイツのBYK Chemie GmbH社より市販されているエトキシ化/プロポキシ化シリコン系界面活性剤も好ましく使用される。インクにおける浸透性付与界面活性剤の使用量は、特に限定されないが、好ましくは、0.01~5重量%の範囲である。インクは、上記の浸透性付与界面活性剤の他、pH緩衝剤、殺生剤、粘度調整剤、紫外線吸収剤、腐蝕防止剤および酸化防止剤などの添加剤を含有してもよい。インクの全ての組成物の量は、インク粘度が20℃で10cps未満であるように選択される。

### 【0052】

#### <インクの調製>

本発明のインク組成物は、許容される方法を使用して、単純に上記化合物を混合することで調製できる。好ましい態様では、化合物を混合後、50℃を超える温度でインク組成物を短時間ほど攪拌しながら加熱すると、粘度が一定のインクが得られる。他の好ましい態様では、化合物を混合後、インク組成物に超音波処理浴槽中で短時間ほど超音波処理を行なうと、粘度が一定のインクが得られる。上記の安定化処理または同様の処理を完了後、濾過によりインクの大きい粒子を除去することが望ましい。好ましくは金属製メッシュフィルタまたはメンブレンフィルタを用いて、濾過することが望ましい。濾過は、濾過されているインク組成物に圧力を加えるか、濾過装置の受容端の圧力を減少させることによって行なってもよい。濾過処理の前に、遠心分離を使用して、粒子径が大き過ぎるものを除去してもよい。

### 【0053】

理論的な理由は定かではないが、本発明のインク組成物は、ポリウロン酸の還元末端にグリセリルポリ(オキシプロピレン)トリアミンが還元的にアミン化されてなるポリウロン酸と自己分散型顔料の間の好ましい相互反応により、信頼性のある印刷性能および優れた印刷品質を実現すると予測される。この2つの主要な化合物で相互反応が起こっていることは、インク調製の好ましい態様として上記した、新しく調製したインク組成物の加熱または超音波処理の際に粘度上昇が

わずかであることから明らかである。オリゴオキシプロピレンポリマーは、水性媒体の温度上昇につれて、水溶性を低下させることが知られている。ポリウロン酸の還元末端にグリセリルポリ（オキシプロピレン）トリアミンが還元的にアミン化されてなるポリウロン酸誘導体のグリセリルポリ（オキシプロピレン）トリアミン部分も、同様の挙動を示すと予測される。インク組成物の加熱処理（バルク温度上昇）または超音波処理（局所的な温度上昇）により、グリセリルポリ（オキシプロピレン）トリアミン部分は、水性媒体との親和性がより低下し、周囲に存在する疎水性基との親和性がより高くなる。本発明のインク組成物における自己分散型顔料は、疎水性を示す。非改質の顔料と比較すると、自己分散型顔料の表面の親水性は強いが、表面に官能基が導入される度合いは依然として比較的少なく、顔料の大部分の表面は、相当に疎水性である。したがって、インク組成物をバルクまたは局所的に加熱したときに上記2つの主要な化合物間で相互反応が起こると考えることは非合理的ではない。ポリ（オキシプロピレン）トリアミン部分は、分子量が比較的大きいため、顔料と吸着した後、ポリ（オキシプロピレン）トリアミン部分の顔料からの解離が起こりにくい。したがって、インク保存および／またはインク使用期間（数年）において、初期のわずかな粘度上昇後はそのままの状態を保ち、粘度が一定のインクが得られる。

#### 【0054】

理論的な理由は定かではないが、自己分散型顔料は、ポリウロン酸の還元末端にグリセリルポリ（オキシプロピレン）トリアミンが還元的にアミン化されてなるポリウロン酸誘導体が顔料表面へ吸着後も、非改質の自己分散型顔料の有する有用な特性を保持しているので、本発明のインク組成物は、信頼性のある印刷性能を実現すると予測される。上記の通り、自己分散型顔料の使用は、水性顔料系インクを使用して信頼性のある印刷性能を得るための最も一般的な方法の1つである。このようにポリウロン酸部分には優れた水溶性を示すので、自己分散型顔料の有用な特性が保持されるのみでなく、自己分散型顔料／ポリウロン酸誘導体の組合せの安定性が向上すると予測される。

#### 【0055】

理論的な理由は定かではないが、自己分散型顔料は、上記の通り非改質の自己

分散型顔料の有する有用な特性を保持しているので、本発明のインク組成物は、普通紙で優れた印刷品質を実現すると予測される。ポリウロン酸の還元末端にグリセリルポリ（オキシプロピレン）トリアミンが還元的にアミン化されてなるポリウロン酸誘導体の含有によっても、上記の通り、インク組成の粘度上昇はわずかである。粘度上昇がわずかであることの結果として、本発明のインクは、顔料の含有量を相対的に多くした調製が可能であり、これは非自己分散型顔料を含有するインクでは一般的である。顔料の含有量が多いことは、普通紙上で光学濃度が高いことを意味し、普通紙上での優れた印刷品質を得るための注視すべき特性となる。

#### 【0056】

さらに、理論的な理由は定かではないが、自己分散型顔料は、ポリウロン酸の還元末端にグリセリルポリ（オキシプロピレン）トリアミンが還元的にアミン化されてなるポリウロン酸誘導体が自己分散型顔料の表面へ良好に吸着することにより、本発明のインク組成物は、光沢のある専用コート紙で優れた印刷品質を実現すると予測される。先行技術の例である水性樹脂、エマルジョン、水溶性エマルジョン、水溶性および／または分散ポリマーおよびアクリル系樹脂とは対照的に、ポリウロン酸の還元末端にグリセリルポリ（オキシプロピレン）トリアミンが還元的にアミン化されてなるポリウロン酸誘導体は、上記の通り、自己分散型顔料の表面に強制的に吸着させることができる。吸着された、ポリウロン酸の還元末端にグリセリルポリ（オキシプロピレン）トリアミンが還元的にアミン化されてなるポリウロン酸誘導体は、専用コート紙上での印刷画像の光沢を向上させるための光沢材として機能する。自己分散型顔料／ポリウロン酸誘導体の組合せは、非自己分散型顔料のそれと同様であるので、非自己分散型顔料分散液と同等の光沢および付着力が得られる。

#### 【0057】

##### 【実施例】

本発明を以下に具体的な実施例等によってさらに詳細に説明する。

#### 【0058】

<ポリガラクトロン酸の製造>

温度計、オーバーヘッドスターラおよび冷却器を取り付けた四口 1 L 丸底フラスコを温度調節ができる加熱用マントルにぴったりと入れた。81%のギ酸溶液 600 g (脱イオン水と 88%試薬級のギ酸 (関東化学株式会社、日本) より調製した) をフラスコに加えた。次に、ゆっくりと攪拌しながらギ酸溶液を 90℃まで加熱した。激しく攪拌しながら、パウダー・ファンネルを使用してリングペクチン 45 g (Classic AM 201、Herbstreith & Fox 社製、ドイツ) を加熱したギ酸溶液にゆっくりと加えた。フラスコの四つ目の口は、窒素流でシステム内を急速にパージした後、ガラス栓で栓をした。パージ後、オイルバブラーに接続した窒素インレットアダプターを冷却器の頂部に取り付け、遅目に調整した窒素流をオイルバブラーを通して、流し始めた。ペクチンは、60分間激しく攪拌することにより、完全に溶解した。次に、溶液を穏やかに攪拌しながら、溶液を加熱還流の状態まで加熱した。攪拌しながら加熱還流を連続5時間行ない、その後、溶液を約 40℃までに自然冷却した。少量の茶色の不溶性不純物を除去するために、この温かい溶液をワットマン濾紙 No. 1 で濾過して、1 L の三角フラスコに濾液を移した。それから、集めた濾液を 1 L のナス型フラスコに移した。ウォーターバス温度を 60℃に設定し、循環型アスピレータ装備のロータリーエバポレータを使用して、フラスコ内に粘度のある薄茶色の油性残留物になるまで、溶液を蒸発させた。フラスコにエタノールを 700 mL 加えると、黄色がかった白色結晶固体の沈殿が直ちに発生した。受容フラスコ内を減圧するためにアスピレータを使用し、固体を微細な多孔質ガラス濾過器 (孔径 16~40 ミクロン) で濾過して集めた。固体を約 400 mL のエタノールで 2 回洗浄し、自然乾燥させた。最後に、恒量となるまで、固体を真空乾燥させた。生成物の収量は 14.5 g であった。得られた生成物の重合度を、P. A. Shaffer および M. Somogyi (J. Biol. Chem., 100, 695-713 (1933)) の方法によって、21.2 と決定した。また、生成物は、ジメチル-d<sub>6</sub> スルホキシド ((CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO) およびトリフルオロ酢酸-d<sub>1</sub> (CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>D) 溶液中での <sup>1</sup>H NMR ならびに D<sub>2</sub>O 溶液中での <sup>13</sup>C NMR によっても構造が決定された。この両方のスペクトルは、高純度のポリガラクトロン酸の混合物のものと同一であった。



## 【0059】

## ＜ポリグルロン酸の製造＞

1000 mL ビーカーに入れた脱イオン水 450 mL にアルギン酸 150 g (超低粘度アルギン酸、株式会社紀文フードケミファ、東京、日本) を加え、スラリー状にした。オーバーヘッドスターラでスラリーを攪拌しながら、このスラリーに水酸化リチウム一水和物 28.0 g を加えた。アルギン酸が溶解して、pH 値が約 4.15 の溶液が得られた。脱イオン水を加えて全体の体積を 600 mL にした。次に、攪拌しながら、31 重量% の過酸化水素水 100 g および消泡剤として n-ノニルアルコール 2 mL を加えた。硫酸第一鉄七水和物 0.65 g を含む溶液 40 mL を新しく作り、攪拌しながらそれをアルギン酸/過酸化水素溶液に加えた。この溶液を 4 時間激しく攪拌した。この間、顕著な発熱が観察され、その後鎮まった。まだこの溶液が暖かい間 (約 40℃) に、攪拌しながら、さらに 31 重量% の過酸化水素水 20 g を加えた。さらに 2 時間、この溶液を激しく攪拌した。この間は、穏やかな発熱が観察された。次に、この混合物を 60℃ で 30 分間加熱し、熱い状態のままワットマン濾紙 No. 1 で濾過した。室温まで冷却してから、濾液を 1 L のナス型フラスコに移した。ウォーターバス温度を 60℃ に設定し、ロータリーエバポレータを使用して、溶液体積を約 250 mL にまで濃縮した。次に、水洗しながら溶液を 1 L ビーカーに移し、全体積が最大で 300 mL となるようにした。この溶液を激しく攪拌しながら、氷酢酸を 300 mL ゆっくりと加えると、固体が沈殿した。沈殿した固体を微細な多孔質ガラスの濾過器 (孔径 16 ~ 40 ミクロン) で吸引濾過して集めた。湿った固体を脱イオン水約 100 mL と共に 1 L ビーカーに移した。固体と水を激しく攪拌して、均一なスラリーが得られるようにした。スラリーを攪拌しながら、95% エタノール 800 mL をゆっくり加えた。1 時間攪拌後、固体を微細な多孔質ガラスの濾過器 (孔径 16 ~ 40 ミクロン) で吸引濾過して集めた。固体を 95% エタノールで数回洗浄し、それから自然乾燥させた。最後に、恒量となるまで、固体を真空乾燥させた。生成物の収量は 18.5 g であった。得られた生成物の重合度を、上記に記載した P. A. Shaffer および M. Somogyi の方法によって、13.2 と決定した。また、生成物は、ジメチルー d<sub>6</sub> スルホキシド

( $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ) およびトリフルオロ酢酸- $\text{d}_1$  ( $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$ ) 溶液中での $^1\text{H}$  NMRによっても構造が決定された。これらのスペクトルは、そのほとんどがポリグルロン酸である、純粋なポリグルロン酸の混合物とポリウロン酸の混合物のものと同一であったが、少量のマンヌロン酸を不純物として含んでいた。混合物中のグルロン酸含量は、85重量%を超えた。

#### 【0060】

＜グリセリルポリ（オキシプロピレン）トリアミンのポリガラクトロン酸への還元的アミン化（PGalA-T-3000）＞

200 mL ビーカーに入れた脱イオン水200 mLに、上記の通り製造したポリガラクトロン酸40 gを加え、スラリー状にした。磁気攪拌子で攪拌しながら、混合物を約50℃にまで加熱し、ポリガラクトロン酸のほとんどを溶解した。200 gのグリセリルポリ（オキシプロピレン）トリアミン（Jeffamine XJT-509、 $x+y+z$ が約50、Huntsman Corporation社製、Performance Chemicals Division、ヒューストン、テキサス州、米国）、フットボール型の磁気攪拌子、1,200 gのメタノールおよび200 gの脱イオン水を2 Lビーカーに加えた。磁気攪拌子で溶液を攪拌して、均一な溶液を得た。グリセリルポリ（オキシプロピレン）トリアミンのメタノール溶液を攪拌しながら、温かいポリガラクトロン酸水性スラリーを、グリセリルポリ（オキシプロピレン）トリアミンのメタノール溶液に素早く加えた。混合物を2時間連続攪拌して、均一な茶色の溶液を得た。ビーカーにプラスチックカバーをして60時間放置した。次に、ポリガラクトロン酸／グリセリルポリ（オキシプロピレン）トリアミンの溶液の約三分の二を1 Lのナス型フラスコに移した。ウォーターバス温度を70℃に設定し、ロータリーエバポレータを使用して、溶液体積を約350 mLにまで濃縮した。ナス型フラスコをロータリーエバポレータから取り外して、残りの三分の一のポリガラクトロン酸／グリセリルポリ（オキシプロピレン）トリアミンの溶液をナス型フラスコに移した。再度、ウォーターバス温度を70℃に設定し、ロータリーエバポレータを使用して、揮発性溶媒が回収されなくなるまで溶液を濃縮して、濃褐色の油性残留物を1 Lのナス型フラスコに得た。油性残留物を75%メタノール／2

5%エタノール溶液500mLで3回洗浄し、洗浄溶液を捨てた。洗浄したことで、油性残留物が部分的に固化した。粘着性の茶色の固体をメタノール950mLと98%ギ酸溶液300mLの混合溶液で溶解し、2Lビーカーに移した。磁気攪拌機とフットボール型の磁気攪拌子で溶液を攪拌しながら、ボランージメチルアミン化合物20gを加えた。この化合物は速やかに溶解し、混合溶液をさらに36時間攪拌した。この時、溶液の色が顕著に明るくなった。次に、上記したように、ウォーターバス温度を70℃に設定し、ロータリーエバポレータを使用して、溶液体積を約400mLにまで濃縮した。次に、脱イオン水600mL、イソプロパノール600mL、98%ギ酸溶液200mLを溶液に加え、混合物溶液を2Lのフラスコに移した。溶液を攪拌しながら、分子量10,000等級のメンブレン孔径であるポリスルホンプレート12枚で構成されたMillipore Minitanシステムを使用した限外濾過により、溶液を濾過した。精製された液体はもとの容器に再循環され、一方、メンブレンを透過したグリセリルポリ(オキシプロピレン)トリアミン含有の浸透液体は、回収後に捨てた。除去された浸透液体を補うために、2Lのフラスコに、脱イオン水/イソプロパノール/ギ酸溶液を定期的に加えた。限外濾過により、溶液体積を約500mLにまで濃縮した。回収した浸透液体の全体積は、約5Lであった。この操作により精製した溶液を、加圧下で5ミクロンのメンブレンフィルタにより濾過して、少量の固体不純物を除去した。上記の通り、ウォーターバス温度を70℃に設定し、ロータリーエバポレータを使用して、濾液から揮発性溶媒を蒸発させた。得られた薄茶色の油性残留物が恒量となるまで、オイルタイプ真空ポンプを使用して乾燥させた。生成物の収量は57.5gであった。300mLフラスコに、乾燥固体50.0gと脱イオン水100gを入れた。激しく攪拌しながら約40℃にまで加温し、固体がほとんど溶解するまで固体水酸化リチウムを徐々に加えた。この時、混合物のpHは約7.5であった。混合物のpHを監視しながら、混合物のpHが8.5の一定値に達するまで水酸化リチウム一水和物溶液(5重量%)を攪拌下で滴下した。溶液の総重量が200gになるまで水を追加した。得られた溶液を5ミクロンのメンブレンフィルタで濾過し、操作を終了した。

【0061】

<グリセリルポリ (オキシプロピレン) トリアミンのポリグルロン酸への還元的アミン化 (PGulA-T-3000)>

200 mL ビーカーに入れた脱イオン水 200 mL に、上記の通り製造したポリグルロン酸 40 g を加え、スラリー状にした。200 g のグリセリルポリ (オキシプロピレン) トリアミン (Jeffamine XJT-509、 $x+y+z$  が約 50、Huntsman Corporation 社製、Performance Chemicals Division、ヒューストン、テキサス州、米国)、フットボール型の磁気攪拌子、1,000 g のメタノールおよび 200 g の脱イオン水を 2 L ビーカーに加えた。磁気攪拌子で溶液を攪拌して、均一な溶液を得た。グリセリルポリ (オキシプロピレン) トリアミンのメタノール溶液を攪拌しながら、水性スラリー状のポリグルロン酸を、グリセリルポリ (オキシプロピレン) トリアミンのメタノール溶液に素早く加えた。混合物を 2 時間連続攪拌して、均一な茶色の溶液を得た。ビーカーにプラスチックカバーをして 60 時間放置した。次に、ポリグルロン酸/グリセリルポリ (オキシプロピレン) トリアミンの溶液の約三分の二を 1 L のナス型フラスコに移した。ウォーターバス温度を 70℃ に設定し、ロータリーエバポレータを使用して、溶液体積を約 300 mL にまで濃縮した。ナス型フラスコをロータリーエバポレータから取り外して、残りの三分の一のポリグルロン酸/グリセリルポリ (オキシプロピレン) トリアミンの溶液をナス型フラスコに移した。再度、ウォーターバス温度を 70℃ に設定し、ロータリーエバポレータを使用して、揮発性溶媒が回収されなくなるまで溶液を濃縮して、濃褐色の油性残留物を 1 L のナス型フラスコに得た。油性残留物を 75% メタノール/25% エタノール溶液 500 mL で 3 回洗浄し、洗浄溶液を捨てた。洗浄したことで、油性残留物が部分的に固化した。粘着性の茶色の固体をメタノール 950 mL と 98% ギ酸溶液 300 mL の混合溶液で溶解し、2 L ビーカーに移した。磁気攪拌機とフットボール型の磁気攪拌子で溶液を攪拌しながら、ボランージメチルアミン化合物 20 g を加えた。この化合物は速やかに溶解し、混合溶液をさらに 36 時間攪拌した。この時、溶液の色が顕著に明るくなった。次に、上記したように、ウォーターバス温度を 70℃ に設定し、ロータリーエバポレータを使用して、揮発性溶媒が回収されなくなるまで溶液

を濃縮して、濃褐色の油性残留物を1 Lのナス型フラスコに得た。次に、脱イオン水800 mL、イソプロパノール600 mL、98%ギ酸溶液200 mLを溶液に加え、混合溶液を2 Lのフラスコに移した。溶液を攪拌しながら、分子量10,000等級のメンブレン孔径であるポリスルホンプレート12枚で構成されたMillipore Minitanシステムを使用した限外濾過により、溶液を濾過した。精製された液体はもとの容器に再循環され、一方、メンブレンを透過したグリセリルポリ（オキシプロピレン）トリアミン含有の浸透液体は、回収後に捨てた。除去された浸透液体を補うために、2 Lのフラスコに、脱イオン水／イソプロパノール／ギ酸溶液を定期的に加えた。限外濾過により、溶液体積を約500 mLにまで濃縮した。回収した浸透液体の全体積は、約5 Lであった。この操作により精製した溶液を、加圧下で5ミクロンのメンブレンフィルタにより濾過して、少量の固体不純物を除去した。上記の通り、ウォーターバス温度を70℃に設定し、ロータリーエバポレータを使用して、濾液から揮発性溶媒を蒸発させた。得られた薄茶色の油性残留物が恒量となるまで、オイルタイプ真空ポンプを使用して乾燥させた。生成物の収量は52.8 gであった。300 mLフラスコに、乾燥固体50.0 gと脱イオン水100 gを入れた。激しく攪拌しながら約40℃にまで加温し、固体がほとんど溶解するまで固体水酸化リチウムを徐々に加えた。この時、混合物のpHは約7.5であった。混合物のpHを監視しながら、混合物のpHが8.8の一定値に達するまで水酸化リチウム－水和物溶液（5重量%）を攪拌下で滴下した。溶液の総重量が200 gになるまで水を追加した。得られた溶液を5ミクロンのメンブレンフィルタで濾過し、操作を終了した。

#### 【0062】

＜ブラック顔料分散液A＞

CAB-O-JET 300（15重量%分散液）をCABOT社より入手した。

#### 【0063】

＜ブラック顔料分散液B＞

Bonjet Black CW-1（15重量%分散液）をオリエント化学

工業株式会社より入手した。

【0064】

＜ブラック顔料分散液C＞

ブラック顔料分散液は、国際公開第01/94476号パンフレットの例2に記載の方法に類似した方法で調製した。FW-18カーボンブラック（Degussa社より入手）を顔料の出発物質として使用した。オゾンは、PCI Ozone社製のGL-1オゾン発生器を使用して、発生させた。Microfluidics社のMicrofluidizer装置を使用して、オゾンによる酸化と同時に顔料の分散混合を有効に行なった。得られた分散液をMillipore社から入手したPellicon Laboratory Systemによる限外濾過で、精製した。分散液の最終濃度は、15重量%であった。Honeywell MicroTrac（登録商標）UPA150粒子径分析機を使用して測定した分散液の平均粒子径は、98ナノメートルであった。

【0065】

＜イエロー顔料分散液＞

イエロー顔料分散液は、欧州特許第0894835号明細書の処理2を修正した以下の一般的な方法で調製した。分散混合は、国際公開第01/94476号パンフレットに記載の通り、顔料での表面反応と同時に行なった。Novoperm Yellow P-HG（Clariant社より入手）20重量部を顔料の出発物質として使用した。顔料を懸濁し、それからMicrofluidics社製のMicrofluidizer装置を使用して、550重量部のピリジンに分散した。次に、混合物を加熱還流して、先に蒸留された水を含む蒸留物を廃棄した（全溶媒容積の約10%）。乾燥アルゴン雰囲気下での閉鎖反応システムで、110℃で加熱し、10重量部の三酸化硫黄の液体をピリジン中の顔料分散液にゆっくりと加えた。三酸化硫黄を添加中、Microfluidizer装置を通して混合物を循環させて、スルホン化とともに顔料の分散混合を有効に行なった。添加および分散混合プロセスは、連続6時間行なった。室温まで冷却し、混合物を激しく攪拌しながら、5、000重量部のアイススラリーにゆっくり注いだ。混合物をロータリーエバポレータに移して、ほとんどのピリジンを

水性の共沸混合物として除去することで、水性分散液を得た。水性分散液を攪拌しながら、5重量%の水酸化カリウム溶液を一滴ずつ加えて、分散液のpHを約9にした。次に、分散液をMillipore社から入手したPellicon Laboratory Systemを使用した限外濾過で、精製、濃縮した。分散液の最終濃度は、13重量%であった。分散液の平均粒子径は、110ナノメートルであった。

#### 【0066】

##### <マゼンタ顔料分散液>

マゼンタ顔料分散液は、上記のイエロー顔料分散液とほぼ同様の一般的な方法で調製した。20重量部のファーストゲンスーパーレッド（大日本インキ化学工業株式会社より入手）をイエロー顔料の代わりに使用した。添加および分散混合プロセスは、連続10時間行なった。分散液の最終濃度は、12重量%であった。分散液の平均粒子径は、140ナノメートルであった。

#### 【0067】

##### <シアン顔料分散液>

シアン顔料分散液は、上記のイエロー顔料分散液とほぼ同様の一般的な方法で調製した。20重量部のトナーシアンB（Clariant社より入手）をイエロー顔料の代わりに使用した。添加および分散混合プロセスは、連続5時間行なった。分散液の最終濃度は、15重量%であった。分散液の平均粒子径は、95ナノメートルであった。

#### 【0068】

##### <一般的なインク調製法>

表1（成分量は括弧の中にg単位で表示）にリストした成分を、攪拌しながら、ガラスビーカーに順次添加した。混合物は、1時間攪拌した。オーバーヘッドスターラを使用して混合物をゆっくりと攪拌しながら、混合物に超音波浴槽で30分間ほど超音波処理を行なった。次に、混合物を8ミクロンのメンブレンフィルターで濾過し、インクジェット印刷に適したインクを得た。

#### 【0069】

顔料分散液

表1参照

脱イオン水

表 1 参照

ポリウロン酸に還元的にアミン化されたグリセリルポリ (オキシプロピレン  
) トリアミン)

表 1 参照

補助溶媒

表 1 参照

サーフィノール 465 (アセチレンジオールのエチレンオキシド付加体:

A i r P r o d u c t s 社製

2 g

表 1 では補助溶媒に、以下の略号を使用した。グリセロール = g l y、2-ピロ  
リジノン = 2 P、ジエチレングリコール = D E G、トリエチレングリコール = T  
E G、テトラエチレングリコール = T e E G、ジエチレングリコールモノ- n -  
ブチルエーテル = D E G - m B E、トリエチレングリコールモノ- n -ブチルエ  
ーテル = T E G - m B E および 1, 2-ヘキサンジオール = H D。

【 0 0 7 0 】



【表 1】

試料	顔料分散液	水	グリセリルポリ (オキシ プロピレン) トリアミン	補助溶媒
実施例 1	ブラック A (94)	(40)	PGa1A-T-3000(25)	gly (22)、2P (4) TEG (5)、 DEG-mBE (2)、HD (6)
実施例 2	ブラック A (94)	(40)	PGu1A-T-3000(25)	gly (21)、2P (5) DEG (5)、 TEG-mBE (2)、HD (6)
実施例 3	ブラック B (94)	(38)	PGa1A-T-3000(25)	gly (24)、2P (4) TeEG (5)、 TEG-mBE (2)、HD (6)
実施例 4	ブラック B (94)	(38)	PGu1A-T-3000(25)	gly (24)、2P (4) TeEG (5)、 TEG-mBE (2)、HD (6)
実施例 5	ブラック C (87)	(48)	PGa1A-T-3000(25)	gly (21)、2P (4) TEG (5)、 TEG-mBE (2)、HD (6)
実施例 6	ブラック C (87)	(48)	PGu1A-T-3000(25)	gly (21)、2P (4) TEG (5)、 TEG-mBE (2)、HD (6)
実施例 7	イエロー (100)	(26)	PGa1A-T-3000(24)	gly (27)、2P (4) TEG (7)、 TEG-mBE (4)、HD (6)
実施例 8	イエロー (100)	(26)	PGu1A-T-3000(24)	gly (28)、2P (4) TeEG (6)、 DEG-mBE (4)、HD (6)
実施例 9	マゼンタ (92)	(41)	PGa1A-T-3000(22)	gly (25)、2P (3) TeEG (5)、 TEG-mBE (4)、HD (6)
実施例 10	マゼンタ (92)	(41)	PGu1A-T-3000(22)	gly (25)、2P (3) TeEG (5)、 TEG-mBE (4)、HD (6)
実施例 11	シアン (54)	(72)	PGa1A-T-3000(17)	gly (30)、2P (5) DEG (10)、 TEG-mBE (4)、HD (6)
実施例 12	シアン (54)	(72)	PGu1A-T-3000(17)	gly (30)、2P (5) DEG (10)、 TEG-mBE (4)、HD (6)
比較例 1	ブラック A (94)	(61)	—	gly (25)、2P (5) TEG (5)、 DEG-mBE (2)、HD (6)
比較例 2	ブラック B (94)	(59)	—	gly (27)、2P (5) TeEG (5)、 TEG-mBE (2)、HD (6)
比較例 3	ブラック C (87)	(69)	—	gly (24)、2P (5) TEG (5)、 TEG-mBE (2)、HD (6)
比較例 4	イエロー (100)	(46)	—	gly (31)、2P (4) TeEG (7)、 DEG-mBE (4)、HD (6)
比較例 5	マゼンタ (92)	(59)	—	gly (28)、2P (3) TeEG (6)、 TEG-mBE (4)、HD (6)
比較例 6	シアン (54)	(85)	—	gly (34)、2P (5) DEG (10)、 TEG-mBE (4)、HD (6)

【0071】

上記インク組成に加えて、従来の顔料分散液を基にした4種類のインクを比較

評価した。比較例 7 には、ブラックインク（エプソン部品番号 T034120）を使用した。比較例 8 には、イエローインク（エプソン部品番号 T034420）を使用した。比較例 9 には、マゼンタインク（エプソン部品番号 T034320）を使用した。比較例 10 には、シアンインク（エプソン部品番号 T034220）を使用した。上記インクを、下記の方法で評価した。

#### 【0072】

##### <連続印刷試験>

上記インクの連続印刷条件下における信頼性は、以下のようにして評価した。まず、インクを脱泡し、熱シール性アルミニウムパックにシールした。次に、インクを PM-900C プリンタ（セイコーエプソン社製）の黒インクプリントヘッドに装填した。最初に、ノズル全部を使用するラインパターンを印刷して、インクが全てのノズルから良好な飛翔性で吐出される状態であることを確認した。

（ノズルから吐出されるインク液滴の角偏差は、正常状態のノズル面に対して約  $\pm 0.5^\circ$  以内）。印刷パターンを、1 インチ当たり 360 ドットのベタブロックパターンに変え、A4 サイズの用紙全面に印刷するようにした。この時の印刷速度は、比較的に高速で、1 分当たり 4 枚であった。ブロックパターンおよびラインパターンを印刷用紙に連続印刷して、100 枚ごとに、飛行曲がり、ノズルの目詰まり、またはベタブロックの光学濃度の減少（5%未満）がないかどうかを評価した。比較例 1 を除く試験したインクの全てについて、印刷した 10,000 枚の用紙に関して、飛行曲がり、ノズルの目詰まり、またはベタブロックの光学濃度の減少が観察されなかった。これは、信頼性が許容レベルにあることを意味する。

#### 【0073】

##### <長期保存試験>

上記インクのプリントヘッドにおける長期間保存についての信頼性は、以下のようにして評価した。まず、インクを脱泡し、熱シール性アルミニウムパックにシールした。次に、インクを MJ-510C プリンタ（セイコーエプソン社製）のブラックインクプリントヘッドに装填した。最初に、ノズル全部を使用するラインパターンを印刷して、インクが全てのノズルから良好な飛翔性で吐出され

る状態であることを確認した。次に、インク供給源をプリントヘッドから外し、それからプリントヘッドをプリンタから取り外した。プリントヘッドを、キャップをせずに、恒温オーブン中40°Cに4日間保存した。プリントヘッドをプリンタに再び取り付け、インク供給源をプリントヘッドに再び取り付けした。プリンタのクリーニング操作を実施した後、ノズルの全てを使用するラインパターンの印刷を行なった。クリーニング操作とそれに続くラインパターンの印刷を、全てのノズルにより良好な飛翔性で印刷できるまで、繰り返した。試験したインクの全てについて、完全に回復するのに必要とするクリーニング回数は、4回以下であり、これは信頼性が許容レベルにあることを意味する。

#### 【0074】

##### <熱サイクル試験>

上記インクの2つの極端な温度(-30°Cおよび60°C)での信頼性は、以下のようにして評価した。まず、インクを脱泡し、30mLのガラス製試料瓶に密封した。試料瓶を60°Cの恒温オーブンに入れ、この温度条件下で24時間保存した。試料を恒温オーブンから取り出し、-30°Cの冷凍庫に移し、この温度条件下で24時間保存した。この二温度サイクルを合計10サイクルが完了するまで繰り返した。最後のサイクルの後、インクを解凍して室温に戻し、ガラス製試料瓶を震盪することなく逆さまにし、試料瓶の底に析出物がないか調べた。試験したインクの全てについて、析出物は観察されなかった。これは、信頼性が許容レベルにあることを意味する。

#### 【0075】

##### <印刷品質：普通紙での光学濃度試験>

普通紙での光学濃度に基づいて印刷品質を以下の方法で評価した。全てのインクのサンプルについて、Stylus Color 980プリンタ（セイコーエプソン社製）を使用して、100%Dutyベタ印字の標準カラーパッチを720dpiでXerox 4024紙に作成した。印刷サンプルを1晩ほど周囲温度で乾燥させ、印刷パッチの光学濃度を、Spectroscanテーブル付のGretag-Macbeth Spectrolino装置を使用して評価した。ブラックインクに関しては、印刷品質、つまり普通紙での光学濃度を以下の基

準を使用して評価した。評価 (A) : 光学濃度値が 1.3 より大きい、評価 (B) : 光学濃度値が 1.2 より大きく 1.3 未満、評価 (C) : 光学濃度値が 1.1 より大きく 1.2 未満、評価 (D) : 光学濃度値が 1.0 より大きく 1.1 未満、および評価 (F) : 光学濃度値が 1.0 未満。イエロー、マゼンタおよびシアンインクに関しては、印刷品質、つまり普通紙での光学濃度を以下の基準を使用して評価した: 評価 (A) : 光学濃度値が 1.2 より大きい、評価 (B) : 光学濃度値が 1.1 より大きく 1.2 未満、評価 (C) : 光学濃度値が 1.0 より大きく 1.1 未満、評価 (D) : 光学濃度値が 0.9 より大きく 1.0 未満、および評価 (F) : 光学濃度値が 0.9 未満。この印刷品質試験の結果は、以下の表 2 に示す。

#### 【0076】

##### <印刷品質: 普通紙での文字の鮮鋭度>

普通紙での文字の鮮鋭度に基づいて印刷品質を以下の方法で評価した。全てのインクのサンプルについて、標準的な日本の漢字を、ゴシックおよび明朝の両方を用いて 6 ポイントの文字の大きさに印刷した。普通紙の代表として Xerox 4024 紙を使用し、720 dpi の印字サンプルを Stylus Color 980 プリンタ (セイコーエプソン社製) で印刷した。印字サンプルを光学顕微鏡を使用して観察し、評価した。印刷品質は、以下の基準に従って評価した。評価 (A) : 漢字が鮮明であり、かつ文字の内部空白にインクの入り込みがない。評価 (B) : 漢字は鮮明であるが、画数が約 15 を超える漢字において文字の内部空白にインクの入り込みが見られる。評価 (C) : 漢字が鮮明でなく、画数が約 10 を超える漢字において内部空白に顕著なインクの入り込みが見られる。印刷品質試験の結果は、以下の表 2 に示す。

#### 【0077】

##### <印刷品質: 専用紙での光学濃度試験>

専用紙での光学濃度に基づいて印刷品質を以下の方法で評価した。全てのインクのサンプルについて、Stylus Color 980 プリンタ (セイコーエプソン社製) を使用して、100% Duty ベタ印字の標準カラーパッチをデフォルト設定値で PM 写真用紙 (セイコーエプソン社製) に作成した。印刷サン

ブルを1晩ほど周囲温度で乾燥させ、印刷パッチの光学濃度を、Spectroscanテーブル付のGretag-Macbeth Spectrolino装置を使用して評価した。印刷品質、つまり専用紙での光学濃度を以下の基準を使用して評価した。(A)：光学濃度値が2.0より大きい、評価(B)：光学濃度値が1.9より大きく2.0未満、評価(C)：光学濃度値が1.8より大きく1.9未満、評価(D)：光学濃度値が1.7より大きく1.8未満、および評価(F)：光学濃度値が1.7未満。この印刷品質試験の結果は、以下の表2に示す。

### 【0078】

#### <印刷品質：専用紙での光沢試験>

専用紙での光沢に基づいて印刷品質を以下の方法で評価した。全てのインクのサンプルについて、単一のインクのサンプルを、4色（イエロー、マゼンタ、シアンおよびブラック）のインクセットの一組で評価した。4色の評価セットの残りの3色に関して、適切なインクを3色、比較例7～10のインクセットから適切なインクを使用した。この印刷品質試験用の参照サンプルとして、比較例7～10のインク4色全てを使用した。髪の色がブルネットのモデルの肖像写真を、Stylus Color 980プリンタ（セイコーエプソン社製）を使用して、デフォルト設定値でPM写真用紙（セイコーエプソン社製）に印刷した。全ての印刷サンプルを1晩ほど周囲温度で乾燥させた。印刷品質、つまり専用紙での光沢を以下の基準を使用して評価した。

評価(A)：参照サンプルと比較して、写真画像全体に著しい光沢の差異がない

評価(B)：参照サンプルと比較して、写真画像全体にわずかに光沢の差異がある評価したブラックおよびシアンのインクでは、この差異はモデルの髪の毛の部分において最も顕著であった。評価したマゼンタおよびイエローのインクでは、この差異はモデルの顔の部分において最も顕著であった。

評価(C)：参照サンプルと比較して、写真画像全体に大きな光沢の差異がある評価したブラックおよびシアンのインクでは、この差異はモデルの髪の毛の部分において最も顕著であった。評価したマゼンタおよびイエローのインクでは、モデルの顔の部分において最も顕著であった。この印刷品質試験の結果は、以下の表2

に示してある。

【0079】

＜印刷品質：専用紙での付着力試験＞

専用紙での付着力に基づいて印刷品質を以下の方法で評価した。全てのインクのサンプルについて、Stylus Color 980 プリンタ（セイコーエプソン社製）を使用して、14 ポイントの大きさを標準的な文字サンプルを複数行ほど、デフォルト設定値でフォトプリント紙（セイコーエプソン社製）に印刷した。印刷サンプルを1晩ほど周囲温度で乾燥させ、蛍光ペン（ゼブラ Zazzle 蛍光ペン、ゼブラ株式会社）で文字上に300 g の圧力で3 cm 長のマークをした。ブラック、シアンおよびマゼンタの文字には、イエロー蛍光ペンを使用した。イエローの文字には、ピンク蛍光ペンを使用した。印刷品質、つまり専用紙での付着力を以下の基準を使用して評価した。評価（A）蛍光ペンインクに印刷文字が全然にじまない、評価（B）：蛍光ペンインクに印刷文字がわずかににじむ、評価（C）：蛍光ペンインクに印刷文字が相当ににじむ。この印刷品質試験の結果は、以下の表2に示す。

【0080】

【表 2】

試料	普通紙 光学濃度値	普通紙 文字鮮鋭度	専用紙 光学濃度値	専用紙 光沢	専用紙 付着力
実施例 1	A	A	A	A	A
実施例 2	A	A	A	A	A
実施例 3	A	A	A	A	A
実施例 4	A	A	A	A	A
実施例 5	A	A	A	A	A
実施例 6	A	A	A	A	A
実施例 7	A	A	A	A	A
実施例 8	A	A	A	A	A
実施例 9	A	A	A	A	A
実施例 10	A	A	A	A	A
実施例 11	A	A	A	A	A
実施例 12	A	A	A	A	A
比較例 1	A	B	B	C	C
比較例 2	A	B	B	C	C
比較例 3	A	B	B	C	C
比較例 4	A	B	B	C	C
比較例 5	A	B	B	C	C
比較例 6	A	B	B	C	C
比較例 7	F	C	A	A	A
比較例 8	D	C	A	A	A
比較例 9	F	C	A	A	A
比較例 10	D	C	A	A	A

【0081】

上記表 2 の結果から分かるように、本発明の全てのインクは、全ての印刷品質試験で優れた結果を示した。

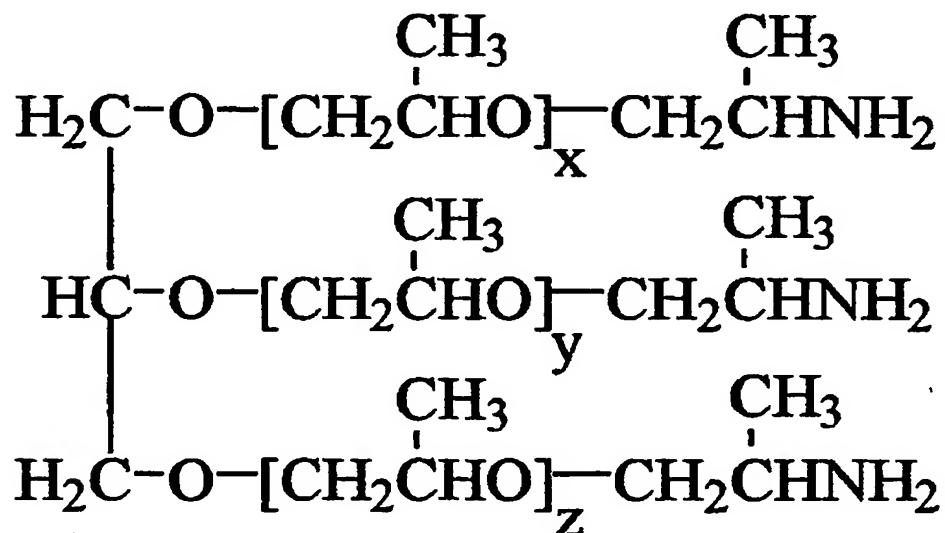
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 普通紙および専用コート紙において、信頼性のある印刷性能を得られるとともに、印刷品質の優れた印刷画像が得られる自己分散型水性顔料インク組成物を提供する。また、専用コート紙において良好な光沢および付着力を有する印刷画像が得られる自己分散型水性顔料インク組成物を提供する。

【解決手段】 インクは、主溶媒としての水と、自己分散型顔料とポリウロン酸の還元末端にグリセリルポリ（オキシプロピレン）トリアミンが還元的にアミン化されてなるポリウロン酸誘導体を含む。グリセリルポリ（オキシプロピレン）トリアミンは、下記の一般式で表わされ、 $x + y + z$  の総和の平均値は、10以上100以下である。

【化1】



【選択図】 なし



特願 2 0 0 3 - 0 5 5 9 5 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 2 3 6 9 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都新宿区西新宿 2 丁目 4 番 1 号

氏 名

セイコーエプソン株式会社